

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-164348

(43)Date of publication of application : 07.06.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/316  
C23C 16/40

(21)Application number : 2001-347724

(71)Applicant : APPLIED MATERIALS INC

(22)Date of filing : 13.11.2001

(72)Inventor : RAVI JALLEPALLY  
DUBOUST ALAIN  
LI SHIH-HUNG  
SONG KEVIN  
MAJEWSKI ROBERT B  
CHEN LIANG-YUH  
CARL DANIEL A

(30)Priority

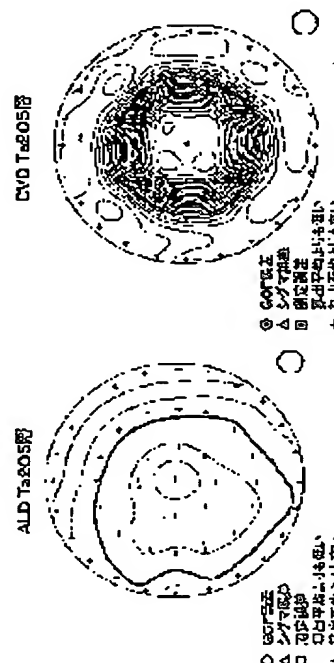
Priority number : 2000 712633 Priority date : 13.11.2000 Priority country : US

(54) ATOMIC LAYER DEPOSITION OF Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> AND HIGH-k DIELECTRIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of forming compound thin films through atomic layer deposition using high-k dielectric Group VB species.

SOLUTION: A substrate is placed in a reaction chamber. A first reactant gas of a Group VB element is injected into the reaction chamber, where it is chemisorbed as an atomic layer on the substrate surface. A second reactant gas, when it is injected into the reaction chamber, flows over the atomic layer of the first reactant gas and forms an atomic layer on the atomic layer of the first reactant gas. This process can be repeated, alternately subjecting the surface to the first reactant gas and the second reactant gas, until the compound thin film reaches the desired thickness. A purge gas is injected into the reaction chamber between two successive reactant gas injections to purge the chamber of any excess, that is unreacted reactant gas.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-164348

(P2002-164348A)

(43) 公開日 平成14年6月7日 (2002. 6. 7)

(51) Int. Cl.

識別記号

F I

ターミナル (参考)

H 0 1 L 21/316

H 0 1 L 21/316

X 4 K 0 3 0

C 2 3 C 16/40

C 2 3 C 16/40

5 F 0 5 8

審査請求 未請求 請求項の数35 O L 外国語出願 (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願2001-347724(P2001-347724)

(22) 出願日 平成13年11月13日 (2001. 11. 13)

(31) 優先権主張番号 09/712633

(32) 優先日 平成12年11月13日 (2000. 11. 13)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390040660

アプライド マテリアルズ インコーポレ  
イテッド

APPLIED MATERIALS, I  
NCORPORATED

アメリカ合衆国 カリフォルニア州

95054 サンタ クララ パウアーズ ア  
ベニュー 3050

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外2名)

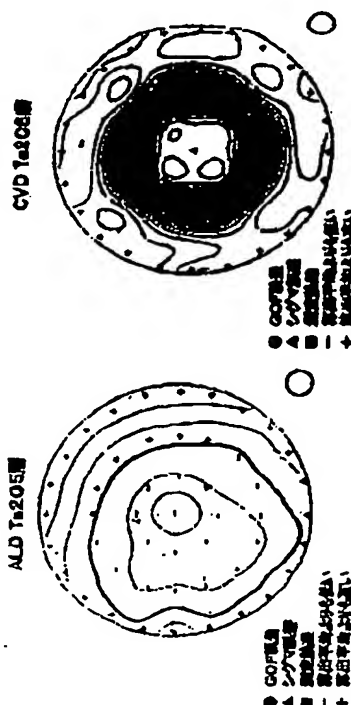
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>および高k誘電体の原子層堆積

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、高k誘電体の第V B族元素を使用して原子層堆積により化合物薄膜を形成する方法に関する。

【解決手段】 基板は反応チャンバ内に置かれる。第V B族元素の第1の反応物ガスが反応チャンバへ注入され、そこで、その元素は基板表面上に原子層として化学吸着される。第2の反応物ガスが、反応チャンバへ注入される際に、第1の反応物ガスの原子層上へ流入し、第1の反応物ガスの原子層上に原子層を形成する。このプロセスは、表面に第1の反応物ガスおよび第2の反応物ガスを交替して受けさせ、化合物薄膜が所望厚さに達するまで繰返すことができる。バースガスが、2回の連続する反応物ガス注入の間に反応チャンバ内へ注入され、過剰つまり未反応の反応物ガスをいずれもチャンバからバースする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学量論比の高K誘電体薄膜を基板の表面上に形成し、成長させる方法であって、

前記基板を反応チャンバ内に配置させるステップと、  
前記基板表面を、タンタルを有し気相状態にある第1の反応物にさらすことによって、前記第1の反応物の単原子層を前記基板表面上に形成するステップと、  
未反応の第1の反応物を前記チャンバからパージするステップと、

前記基板表面を、気相状態にある第2の反応物にさらすことによって、前記第2の反応物の単原子層を前記基板表面上に形成するステップと、

未反応の第2の反応物を前記チャンバからパージするステップと、

前記形成薄膜が所望の厚さに到達するまで、前記基板表面を、気相状態にある前記第1の反応物と前記第2の反応物の交互に、さらすステップとを有する方法。

【請求項2】 前記第1の反応物が、 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ と、 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}]_3\text{Ta}$ と、 $\text{TaCl}_5$ と、 $\text{TaF}_5$ とから成る群より選択される請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記第2の反応物が、酸素ラジカルと、オゾンと、水蒸気とから成る群より選択される請求項1に記載に記載の方法。

【請求項4】 前記パージガスが、アルゴンと、窒素と、びヘリウムとから成る群より選択される請求項1に記載の方法。

【請求項5】 前記チャンバが、約0.1 Torr～約500 Torrの圧力を有する請求項1に記載に記載の方法。

【請求項6】 前記薄膜が、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ と、 $\text{Ta}_x\text{O}_y\text{N}_z$ とから成る群より選択される請求項1に記載に記載の方法。

【請求項7】 前記薄膜が $\text{Ta}_2\text{O}_5$ であり、前記第1の反応物が $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ であり、前記第2の反応物が酸素ラジカルである請求項6に記載の方法。

【請求項8】 前記薄膜が $\text{Ta}_2\text{O}_5$ であり、前記第1の反応物が $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}]_3\text{Ta}$ であり、前記第2の反応物が酸素ラジカルである請求項6に記載の方法。

【請求項9】 前記薄膜が $\text{Ta}_2\text{O}_5$ であり、前記第1の反応物が $\text{TaCl}_5$ であり、前記第2の反応物が酸素ラジカルである請求項6に記載の方法。

【請求項10】 前記薄膜が $\text{Ta}_2\text{O}_5$ であり、前記第1の反応物が $\text{TaF}_5$ であり、前記第2の反応物が酸素ラジカルである請求項6に記載の方法。

【請求項11】 前記薄膜が $\text{Ta}_x\text{O}_y\text{N}_z$ であり、前記第1の反応物が $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}]_3\text{Ta}$ であり、前記第2の反応物が酸素ラジカルである請求項6に記載の方法。

【請求項12】 未反応第2の反応物を前記チャンバか

らパージする前記ステップの後に、更に、

前記基板表面を、気相状態にある第3の反応物にさらすことによって、前記第3の反応物の単原子層を前記基板表面上に形成するステップと、

未反応の第3の反応物を前記チャンバからパージするステップと、

前記基板表面を、気相状態にある第4の反応物を当てることによって、前記第4の反応物の単原子層を前記基板表面上に形成するステップと、

未反応の第4の反応物を前記チャンバからパージするステップとを有する請求項1に記載の方法。

【請求項13】 前記薄膜が、 $\text{TaAlO}_4$ である請求項12に記載の方法。

【請求項14】 前記第1の反応物が、 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ であり、前記第2の反応物と第4の反応物が、酸素ラジカルであり、前記第3の反応物が、トリメチルアルミニウムと、ジメチルアルミニウムと、イソプロポキシアルミニウムとから成る群より選択される請求項13に記載の方法。

【請求項15】 前記第1の反応物が、 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}]_3\text{Ta}$ であり、前記第2の反応物と第4の反応物が、酸素ラジカルであり、前記第3の反応物が、トリメチルアルミニウムと、ジメチルアルミニウムと、イソプロポキシアルミニウムとから成る群より選択される請求項13に記載の方法。

【請求項16】 前記第1の反応物が、 $\text{TaCl}_5$ であり、前記第2の反応物と第4の反応物が酸素ラジカルであり、前記第3の反応物がトリメチルアルミニウムと、ジメチルアルミニウムと、イソプロポキシアルミニウムとから成る群より選択される請求項13に記載の方法。

【請求項17】 前記第1の反応物が、 $\text{TaF}_5$ であり、前記第2の反応物と第4の反応物が、酸素ラジカルであり、前記第3の反応物が、トリメチルアルミニウムと、ジメチルアルミニウムと、イソプロポキシアルミニウムとから成る群より選択される請求項13に記載の方法。

【請求項18】 前記薄膜が $\text{Ta}_2\text{O}_5$ であり、前記第1の反応物が $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ であり、前記第2の反応物がオゾンである請求項6に記載の方法。

【請求項19】 前記薄膜が $\text{Ta}_2\text{O}_5$ であり、前記第1の反応物が $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}]_3\text{Ta}$ であり、前記第2の反応物がオゾンである請求項6に記載の方法。

【請求項20】 前記薄膜が $\text{Ta}_2\text{O}_5$ であり、前記第1の反応物が $\text{TaCl}_5$ であり、前記第2の反応物がオゾンである請求項6に記載の方法。

【請求項21】 前記薄膜が $\text{Ta}_2\text{O}_5$ であり、前記第1の反応物が $\text{TaF}_5$ であり、前記第2の反応物がオゾンである請求項6に記載の方法。

【請求項22】 前記薄膜が $\text{Ta}_x\text{O}_y\text{N}_z$ であり、前記第1の反応物が $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}]_3\text{Ta}$ であり、前

記第2の反応物がオゾンである請求項6に記載の方法。

【請求項23】 前記第1の反応物が、 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ であり、前記第2の反応物と第4の反応物が、オゾンであり、前記第3の反応物が、トリメチルアルミニウムと、ジメチルアルミニウムと、イソプロポキシアリミニウムとから成る群より選択される請求項13に記載の方法。

【請求項24】 前記第1の反応物が、 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}]_3\text{Ta}$ であり、前記第2の反応物と第4の反応物が、オゾンであり、前記第3の反応物が、トリメチルアルミニウムと、ジメチルアルミニウムと、イソプロポキシアリミニウムとから成る群より選択される請求項13に記載の方法。

【請求項25】 前記第1の反応物が、 $\text{TaCl}_5$ であり、前記第2の反応物と第4の反応物が、オゾンであり、前記第3の反応物が、トリメチルアルミニウムと、ジメチルアルミニウムと、イソプロポキシアリミニウムとから成る群より選択される請求項13に記載の方法。

【請求項26】 前記第1の反応物が、 $\text{TaF}_5$ であり、前記第2の反応物と第4の反応物が、オゾンであり、前記第3の反応物が、トリメチルアルミニウムと、ジメチルアルミニウムと、イソプロポキシアリミニウムとから成る群より選択される請求項13に記載の方法。

【請求項27】 前記薄膜が $\text{Ta}_2\text{O}_5$ であり、前記第1の反応物が $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ であり、前記第2の反応物が水蒸気である請求項6に記載の方法。

【請求項28】 前記薄膜が $\text{Ta}_2\text{O}_5$ であり、前記第1の反応物が $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}]_3\text{Ta}$ であり、前記第2の反応物が水蒸気である請求項6に記載の方法。

【請求項29】 前記薄膜が $\text{Ta}_2\text{O}_5$ であり、前記第1の反応物が $\text{TaCl}_5$ であり、前記第2の反応物が水蒸気である請求項6に記載の方法。

【請求項30】 前記薄膜が $\text{Ta}_2\text{O}_5$ であり、前記第1の反応物が $\text{TaF}_5$ であり、前記第2の反応物が水蒸気である請求項6に記載の方法。

【請求項31】 前記薄膜が $\text{Ta}_x\text{O}_y\text{N}_z$ であり、前記第1の反応物が $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}]_3\text{Ta}$ であり、前記第2の反応物が水蒸気である請求項6に記載の方法。

【請求項32】 前記第1の反応物が、 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ であり、前記第2の反応物と第4の反応物が、水蒸気であり、前記第3の反応物が、トリメチルアルミニウムと、ジメチルアルミニウムと、イソプロポキシアリミニウムとから成る群より選択される請求項13に記載の方法。

【請求項33】 前記第1の反応物が、 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}]_3\text{Ta}$ であり、前記第2の反応物と第4の反応物が、水蒸気であり、前記第3の反応物が、トリメチルアルミニウムと、ジメチルアルミニウムと、イソプロポキシアリミニウムとから成る群より選択される請求項13に記載の方法。

【請求項34】 前記第1の反応物が、 $\text{TaCl}_5$ であり、前記第2の反応物と第4の反応物が、水蒸気であり、前記第3の反応物が、トリメチルアルミニウムと、ジメチルアルミニウムと、イソプロポキシアリミニウムとから成る群より選択される請求項13に記載の方法。

【請求項35】 前記第1の反応物が、 $\text{TaF}_5$ であり、前記第2の反応物と第4の反応物が、水蒸気であり、前記第3の反応物が、トリメチルアルミニウムと、ジメチルアルミニウムと、イソプロポキシアリミニウムとから成る群より選択される請求項13に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体デバイスの製造において基板を被覆するための薄膜技術の分野に関し、原子層堆積を特定用途とする。

【0002】

【従来の技術】薄膜技術分野では、より薄い堆積層、面積がますます大きくなっている基板全体のより良好な均一性、より高い生産歩留、および、より高い生産性に対する要求が、様々な半導体デバイスの製造での基板被覆のために開発される先端技術の背後にある原動力であったし、今でもそうである。基板へ薄膜を付加するために、スパッタリング法、化学的気相堆積(CVD: Chemical Vapor Deposition)法および原子層堆積(ALD: Atomic Layer Deposition)法を含めて、この分野で既知の種々の技術が存在する。

【0003】スパッタリング法によれば、アルゴン(Ar)が不活性ガスとして、真空チャンバ内へ注入され、チャンバ内では高電圧がターゲットへ印加されることにより、プラズマ状態のArイオンを生成する。次に、Arイオンは、ターゲットの表面上へ引付けられ、それによりターゲットの原子が遊離されて、基板の表面上へ堆積される。基板への良好な密着性を持つ高純度薄膜がスパッタリング法によって形成できるとはいえ、薄膜全体にわたって均一性を確保することは困難である。

【0004】CVD法では、所望の層が、ガスの分解と反応を利用して、基板上へ所望の厚さまで堆積される。最初に、種々のガスが反応チャンバへ注入され、そしてガス間の化学反応が、熱、光またはプラズマ等の高エネルギーで誘導されて、基板上に所定の厚さの薄膜を堆積させる。CVDの堆積速度は、ガスの量と比率、あるいは、反応エネルギーとして供給される熱、光またはプラズマの反応条件、を制御することによって高めることができる。しかし、その反応は、原子の熱力学安定性を制御するのが困難なまでに急速である。別の問題は、CVD法は、薄膜の物理的、化学的および電気的な性質を劣化させる傾向がある点である。更に、反応物と反応生成物とが堆積表面へ密に近接するので、各堆積層内へ反応生成物や他の汚染物が介在する確率を高めることになる。

【0005】ALDによる薄膜の形成と成長は、基板の堆積表面での化学吸着による、反応性前駆体分子の飽和単分子層の形成という原理に基づいている。ALDでは、適切な反応性前駆体ガスが、反応チャンバ内へ交替でパルス放出または注入される。反応性前駆体の各パルスまたは注入は、不活性ガスのバージによって隔てられる。各前駆体パルスまたは注入は、先に堆積された層に加わる新たな原子層を提供することにより、膜の均一固体層を形成する。このサイクルが繰返されて、所望の膜厚が形成される。

【0006】具体的には、ALDの基本的堆積シーケンスは、以下の4ステップを含む、(1) 気相状態にある第1の反応物が基板の表面に飽和状態で化学吸着される第1の反応ステップ、(2) 過剰なすなわち未反応の第1の反応物をバージする第2のステップ、(3) 気相状態にある第2の反応物を基板上に、所望の反応が生じよう導入する第3のステップ、そして(4) 反応副生成物と過剰なすなわち未反応の第2の反応物とをバージする第4のステップ。例えば、2種類の反応ガスAおよびBが使用される場合には、反応ガスAだけが反応チャンバへ注入される際に、反応ガスAの原子が基板上に化学吸着される。次に、化学吸着されない反応ガスAはいずれも、Arや窒素(N<sub>2</sub>)等の不活性ガスでバージされて置換えられる。次に、反応ガスBが反応チャンバへ注入され、反応ガスAとBとの間の化学反応は、反応ガスAが既に化学吸着された基板の表面上でだけ生じ、その結果、基板上の原子層Bが得られる。次に、未反応の反応ガスBはいずれも、ガスAとBとの間の反応の副生成物と共に、不活性ガスでバージされて置換えられる。これらのステップは、薄膜の所望厚さが得られるまで繰返される。言い換えると、薄膜の厚さは、ステップ(1)～(4)の繰返し回数に従い原子層単位で調節できる。

【0007】薄膜技術の重要な領域の一つは、多くのデバイスに特有の複雑なトポロジー全体の高度な均一性と厚さの制御を提供するシステムの能力である。この現象は、普通には、「ステップカバレッジ」と称される。本明細書で使用する場合、用語「ステップカバレッジ」は、与えられたトポロジーのフィーチャのあらゆる部分を覆う膜を作成し、かつ堆積されている表面の形状を複製する被覆技術(すなわち、CVDまたはALD)の能力を称する。CVDの場合には、ステップカバレッジは、例えば、プラズマ気相堆積等の他の堆積プロセスより良好である。しかし、CVDは、膜成長の開始時に核の形成という不可避の特徴を含んでいる。その結果、膜は、単体の微小結晶(成長核)が相互に接触するまで、連続構造を実現せず、この構造は一般的に膜の平均厚さが約100オングストロームの程度になるまで発生しない。得られた膜は多結晶構造を持ち、膜の電気的特性および化学的安定性に悪影響を及ぼす。更に、分子の平均

自由行程、重要なトポロジー寸法、および前駆体の反応性等の他の要因が、更に処理を面倒にし、CVDで堆積される超薄膜の複雑なトポロジー全体の好適なステップカバレッジを伴った高度の均一性を本質的に得難くしてしまう。

【0008】ALDと他の堆積方法との間の基本的な差は、膜成長が、気相状態にある一成分元素と、成長化合物膜の表面原子のようなもう一方の成長元素との間の表面反応から結果として得られる、原子平面毎、段階的に進行するという事実にある。その結果、ALD法は、完璧に近いステップカバレッジを達成し、成長した薄膜の厚さと組成に関する正確な制御を可能にする。ALDは、CVDより遅いプロセスではあるが、複雑なトポロジー全体にわたり超均一な薄い堆積層を維持する際立った能力を実証する。

【0009】ALDによってもたらされる膜形成の独特なメカニズムは、CVDや他の薄膜技術を超える幾つかの利点を提供する。一つの利点は、基板サイズに対するALDのトランスペアレンシーである。例えば、200mm基板は、先に記載した自己制限化学吸着現象に起因して、同じ反応器チャンバ内で処理される100mm基板上に堆積される層と厚さが等しい均一層を得ることになる。ALDプロセスの別の明確な利点は、化学核種が一緒になく独立してALD反応器内へ注入されることに起因して、相互に向けた前駆体同士の高反応性の回避である。高反応性は、CVDでは厄介であるが、ALDでは、反応がウェーハ表面で直接発生するので、利点として活用される。この高反応性は低い反応温度を可能にし、プロセス化学薬品開発を容易にする。ALDのさらに別の明確な利点は、化学吸着による表面反応が複雑なトポロジーにわたって完璧に近いステップカバレッジに寄与することである。

【0010】高アスペクト比、良好な均一性、および良好な電気的、物理的性質を有する薄膜が、ALDによって形成できる。その上、ALDによって堆積される膜は、他の堆積方法によって形成されるものより不純物密度が低く、十分な厚さ均一性を持つ約200オングストローム未満の膜厚が、再現性を伴って得ることができる。従って、ALDは、均一性、卓越したステップカバレッジおよび基板サイズに対するトランスペアレンシーを達成するための優れた方法である。

【0011】ALD法は、高アスペクト比、良好な均一性、および良好な電気的、物理的性質を持つ薄膜を提供できるのであるが、ここに記載の方法が問題であるのは、膜層毎の別々の堆積とプロセスの低い堆積速度(例えば、CVDの毎分約1,000オングストロームと比較して、普通には毎分約100オングストローム)が理由で、容認可能な商用プロセス(すなわち、適切なシステムスループットを持つプロセス)を創出するのが困難であったことである。堆積速度は、ガスの活性化エネルギー

ギーを増やすことによって高めることができる。しかし、ガスの活性化エネルギーを増やすことは、原子層を形成する代りに基板上でのCVDという結果になってしまうので、ALD法の利点を打消すことになる。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】半導体デバイスの製造においてALDによって堆積し得る誘電体材料は、そのようなデバイスの性能にとり重要な側面となる。半導体デバイスがより小さくなり、その上の回路の密度が高まるのに従い、半導体デバイスでの誘電体層の幅、すなわち、その間の間隔は減少する。同じように、キャパシタ電極等の非常に薄いフィーチャを作製するために、より薄い層に対するニーズが増えている。同時に、最も一般的な誘電体材料である二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )より大きい誘電率を持つ誘電体材料に対するニーズが増えている。この種の誘電体材料は、時に、「高k (high-k) 誘電体」と称される。本明細書で使用する場合、用語「高k誘電体」および「高k誘電体材料」は、二酸化ケイ素に比べて高い誘電率を有する誘電体材料を称する。普通には二酸化ケイ素誘電率は約4である一方、高k誘電体材料の誘電率は約10より大きい。しかし、全ての誘電体材料が、半導体での使用に容認可能な薄い誘電体層を形成するのではない。

【0013】誘電体材料として $\text{SiO}_2$ の普及にもかかわらず、新規の極めて効果的な誘電体材料の探求努力が続いている。種々の高k誘電体が知られているが、酸化タンタルが特に好ましい誘電体を提示する。しかし、酸化タンタルは、部類として、特別な問題を提起する。化学式 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ が、最も一般的な化学量論比のタンタルの酸化物を表すが、この材料は堆積される場合、大抵の薄膜堆積技術において化学量論比でないことが多い(すなわち、酸素対タンタルの比は、2、5、1以外である)。

【0014】酸化タンタルに伴う別の共通する問題は、酸化タンタルが好ましいアモルファス構造を形成する代りに標準的な半導体処理条件下で結晶構造を発現させることである。 $\text{SiO}_2$ は容易に高温処理条件に耐え、1100℃程の高温でもアモルファスのままであるのに、酸化タンタルのような高k誘電体は、はるかに低い温度で結晶化してしまう。その結果、膜の表面は非常に粗い。そのために、結晶形態では、大抵の高k誘電体、特に酸化タンタルは高性能半導体デバイスの製作には好適でない。従って、高k誘電体膜が表面粗さおよび結晶化度を低減して形成できるとすれば有利であろう。

#### 【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の一つの目的は、化合物薄膜を作出する方法を提供することである。

【0016】本発明の別の目的は、化合物薄膜が形成される元素の順次の単原子層を形成することによって化合物薄膜の作出を提供することである。

【0017】本発明のさらに別の目的は、従来技術に記載の方法に伴う問題を回避する一方で、原子層堆積によって基板上に高k誘電体材料を堆積することである。

【0018】本発明の上記目的と他の目的、特徴、および利点は、本発明の現在好ましい実施の形態の以下の詳細な説明および付帯する特許請求の範囲から更に明白になろう。

#### 【0019】

【発明の実施の形態】本発明の原理の理解を促すために、本発明の特定の実施の形態の説明が以下に続き、特定専門用語がその説明に使用されている。しかし、本発明の範囲はこの特定専門用語の使用によって限定されることを意図してはならず、本発明の原理の改変、修正、同物および更なる用途は、本発明が関係する技術で通常に精通する者には順当に思い浮かぶであろうように考慮されていることが分かるであろう。

#### 【0020】本明細書で使用する、用語「基板表面」

は、反応チャンバへ流入する気相反応物に曝される基板の表面を称する。実際には、薄膜成長プロセスの第1のサイクル中(すなわち、第1の反応物が化学吸着される際)の基板表面は、プロセスチャンバ内に置かれたままの基板の初期表面であり、初期表面はその上に以前に堆積された一つ以上の膜層を含むことがある。続くサイクルで、基板表面は、基板へ化学吸着された固体状態の反応生成物を備える層である。

【0021】前記目的および他の目的を達成するために、本明細書に具現化され、広範に説明される本発明の目的によれば、本発明は、酸化タンタルの薄膜を原子層堆積によって形成し成長させる方法に関し、ここで、基板表面は、少なくとも2つの異なる反応物の交番で繰返される表面反応を受ける。これら反応物はそれぞれのソースから、気相の注入またはパルスの形態で、反応チャンバへ繰返し交番して入れられる。気相反応物は、基板表面と反応するようになされ、基板上へ固体状態の化合物薄膜を形成する。バージガスを用いて、過剰つまり未反応の出発材料(すなわち気相反応物)およびガスの反応生成物を基板の上から一掃する。

【0022】従来のALD装置は、普通には、真空つまり反応チャンバと、半導体基板等の基板を受容するために真空チャンバ内に設置される反応器と、ガスをチャンバへ供給するためのガス供給部を含む。ガス供給部は反応器へ取付けられ、反応ガスと少なくとも一種類のバージガスとをポンプ手段を使用して供給する。いずれの残留ガスも反応チャンバから排出するポンプは、普通には反応チャンバへ接続される。

【0023】本発明の一つの実施の形態では、ガス供給部は、例えば、周期表の第VB族の元素の気体等の第1の反応ガスを、反応チャンバ内の基板へ所定の持続期間にわたり供給する。第1の反応ガスは、基板上に原子層

として化学吸着される。第1の反応ガスの単原子層が化学吸着された後に、ガス供給部は、例えば、Ar、N<sub>2</sub>またはヘリウム(He)等のパージガスの所定量を反応チャンバへ供給して、単原子層形成後に残留する未反応の第1の反応ガスのいずれも反応チャンバからパージする。ガス供給部は、次に、例えば、酸素イオンつまりラジカル等の第2の反応ガスを反応チャンバへ供給する。第2の反応ガスは、基板表面へ化学吸着された第1の反応ガスの原子層上へ流入する。第2の反応ガスは、基板表面へ化学吸着された第1の反応ガスと反応することによって、結果として第1のおよび第2の反応ガスの反応の単原子層となる。パージガスが、次に、反応チャンバへ供給されて、未反応の第2の反応ガスと、第1のおよび第2の反応ガスの副生成物のいずれも反応チャンバからパージする。追加の反応ガス(すなわち、第3のおよび第4の反応ガス)が、所望の化合物薄膜の組成に従い基板へ供給されてもよい。

【0024】本出願人の発明の一部は、表面粗さを低減した化学量論比薄膜が、ALDプロセスを使用して少なくとも第1のおよび第2の反応ガスの注意深い選定によって調製できるという発見にある。

【0025】ALDプロセスは普通、反応チャンバ内で、約0.1 Torr から約500 Torr の圧力と約100℃から約500℃の範囲の温度で行われる。本発明のプロセスの主要な特徴の一つは、多数回のプロセスサイクルによる化合物薄膜の形成であり、各サイクルは、本質的に同等な原子層の膜を作出する。サイクルは、同等な原子層を作出するのに必要な全てのステップであるともみなされる。

【0026】半導体の生産で普通に使用されるいずれの既知の基板も、本発明に記載の方法に使用できる。好適な実例は、ガラス、シリコン、TiN、タングステンおよびガリウム砒素を含む。最も一般的な基板はシリコン基板である。基板は裸ウェーハであってもよいし、上に任意の膜、例えば酸化物膜を有していてもよい。また、基板は、上にトランジスタ等のデバイスを有していてもよい。

【0027】タンタルが、好ましい第VB族金属である。タンタルは、例えば、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>およびTaAlO<sub>4</sub>等の種々の酸化物および化合物を形成する。

【0028】本発明のALD法によって形成される化合物薄膜は、基板へ導入される反応ガスの数と種類によってのみ限定される。反応が生じるためには、反応ガスが、相互に反応性が高くないとしない。反応ガスの一つとして、反応性が高い核種である酸素イオンつまりラジカルの使用は、反応ガス間に発生する反応の公算を高める。その結果、数多くの化合物薄膜が、本発明に記載の方法によって形成できる。最も好ましくは、本発明に記載の方法によって形成される化合物薄膜は、第

VB族金属酸化物である。

【0029】例えば、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>化合物薄膜が、第1の反応物ガスとしてTa(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>を、第2の反応ガスとして酸素イオンつまりラジカルを使用して、本発明のALD法に従い作成できる。

【0030】本発明に使用される酸素イオンつまりラジカルは、本出願人所有の米国特許出願第09/439,478号に記載されるようにプラズマを使用して生成される。この出願の関連した部分は、引用して本明細書に組込まれる。プラズマ生成の好ましい実施の形態では、第1の反応チャンバへ結合されるガスソースを持つ第1の反応チャンバがあり、基板と反応するように成された成分を含むガスを第1の反応チャンバへ供給する。励起エネルギーソースが第1の反応チャンバへ結合され、例えば、酸素イオンつまりラジカル等のガスからのイオンおよびラジカルを含むプラズマを生成する。励起エネルギーソースは、無磁周波(RF)場であってよい。代替物として、励起エネルギーソースは、マイクロ波キャビティと、マイクロ波キャビティへマイクロ波場を提供するマイクロ波発生器とでもよい。第2の反応チャンバ(すなわち真空チャンバ)が、中に基板を収容するよう設けられる。第1の反応チャンバは、第2の反応チャンバへ取入口部材によって結合され、プラズマのラジカル(すなわち酸素ラジカル)が、第2の反応チャンバへ取入口部材を通して流入する。取入口部材は、好ましくは、プロセス中に第2の反応チャンバにおける圧力が第1の反応チャンバにおける圧力より低いように選定される断面寸法を持つ通路を含む。

【0031】Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>化合物薄膜の形成に第1の反応物ガスとして有用な他の好適なガスは、例えば、[(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>3</sub>Ta、TaCl<sub>5</sub>およびTaF<sub>5</sub>を含む。酸素イオンつまりラジカルに加えて、他の好適な第2の反応物ガスは、オゾン(O<sub>3</sub>)および水蒸気を含むが、それに限定されない。

【0032】広範な化合物薄膜を、本発明の教示に従い作出することができる。例えば、本発明の別の実施の形態では、Ta<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>化合物薄膜が、上記ALD手順を用い、第1の反応物として[(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>3</sub>Taを、第2の反応物として酸素イオンつまりラジカルを使って、作成できる。酸素イオンつまりラジカルに加えて、第2の反応物ガスとしての使用に好適な他のガスは、オゾン(O<sub>3</sub>)および水蒸気を含むが、それに限定されない。窒素も[(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>3</sub>Taによって供給される。

【0033】さらに別の実施の形態では、TaAlO<sub>4</sub>化合物薄膜が、上記ALDプロセスを使用し、第1の反応物ガスとしてTa(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>を、第2のおよび第4の反応物ガスとして酸素イオンつまりラジカルを、そして第3の反応物ガスとしてトリメチルアルミニウム、ジメチルアルミニウム、イソプロポキシアルミニウムま



たは他のアルミニウムアルコキシドを使用して作成できる。 $\text{TaAlO}_4$ 薄膜の形成に第1の反応物ガスとして有用な他の好適なガスは、例えば、 $1(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}]_3\text{Ta}$ 、 $\text{TaCl}_5$ および $\text{TaF}_5$ を含む。酸素イオンつまりラジカルに加えて、第2のおよび第4の反応物としての使用に好適な他のガスは、オゾン $\text{O}_3$ および水蒸気を含むが、それに限定されない。

【0034】別の実施の形態では、 $\text{Ta}$ および $\text{Al}$ の混合物が第1の反応物として使用され、第2の反応物は酸素イオンつまりラジカル、 $\text{O}_3$ または水蒸気である。

【0035】本発明に従い膜を形成するプロセスを、以下詳細な実施例を参照して説明する。実施例は図解で説明するが、範囲を限定する意図ではない。

#### 【0036】

【実施例】シリコン基板が反応チャンバ内へローディングされ、第1の反応物ガスが導入される。本明細書に記載の特定の実施例では、プロセスは、薄い $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 膜を形成することに用いられる。反応物ガスは、それぞれ $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ と、プラズマ生成された(RF発生器を使用して生成された)酸素ラジカルである。反応物ガスは交替して導入され、それにより各プロセスサイクルにおいて反応物ガスの同等な原子層が、基板表面上に一度に一原子層づつ堆積される。タンタルソース $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ が最初に導入され、タンタル原子層が基板表面上に堆積される。次に、タンタルソースは遮断され、そしてシステムはバージガスとして $\text{N}_2$ を使用してバージされ、全ての未反応の $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ を反応チャンバからフラッシングする。その後、第2の反応物ガス、この場合には酸素ラジカルが導入され、酸素の原子層がタンタルの原子層上に堆積され、薄い $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 膜を形成する。次に、酸素ソースは遮断され、そしてシステムは再度 $\text{N}_2$ でバージされ、未反応の酸素ラジカルと、 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ および酸素ラジカルの副生成物とをフラッシングする。 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 膜の所望厚さが到達されるまで、 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ と酸素ラジカルとは交替して導入され、各導入間にバージを伴う。

【0037】この実施例のために、タンタルが、約35 mg/分の流量速度で約30秒間導入され、窒素バージが約850 sccmで約5秒間これに続く。引続いて、酸素ラジカルが、約800 sccmの流量速度で約5秒間導入される。次に、約850 sccmで約5秒間の窒素ガスバージが再度使用される。使用される圧力は約4 Torrである一方、温度は約250℃から約350℃の範囲内で一定であるように選定される。この手順は、所

望膜厚(約50~80オングストローム)が到達されるまで、繰返される。反応は、図1に示すように、完全に正確に化学量論比である。図1は、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 膜に対するオージェ電子分光法(AES)の深さプロファイルである。AESデータは、2.5:1の酸素対タンタル比を指し示し、これは所望の化学量論比である。

【0038】本発明のプロセスは、約0.96オングストローム/サイクルの膜成長速度(または「堆積速度」)を有する。図2は、膜の厚さ対比サイクル数を描くグラフであり、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 膜を形成することにおける反応物として $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ および $\text{O}_2$ ラジカルの化学薬品が、使用される基板に依存して約0.8オングストローム/サイクルから約1.0オングストローム/サイクルの堆積速度を提示することを示す。本発明に従うこの堆積速度は、現在使用されている化学薬品の堆積速度より速い。

【0039】図3は、反応物として $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ および $\text{O}_2$ ラジカルを使用する $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 膜に対するALD温度窓を描くグラフである。ここで分かるように、本発明のALDプロセスは、ALDプロセスに呼応する所望温度範囲内で安定している。

【0040】図4は、本発明に従うALDとCVDとを使用して作成された $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 膜に対する均一性マップを示す。図4では、本発明のALDプロセスがCVDより良好な均一性をもたらすことは明らかである。

【0041】以上本発明を完全に説明したが、変更および修正が、本明細書で述べられた発明の精神または範囲から逸脱することなく、これに対して行えることは、この技術に普通に精通する者には明白であろう。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明に従い作成された $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 膜に対するオージェ電子分光法(AES)の深さプロファイルである。

【図2】図2は、本発明に従う $\text{Ta}_2\text{O}_5$ の堆積速度を描いたグラフである。

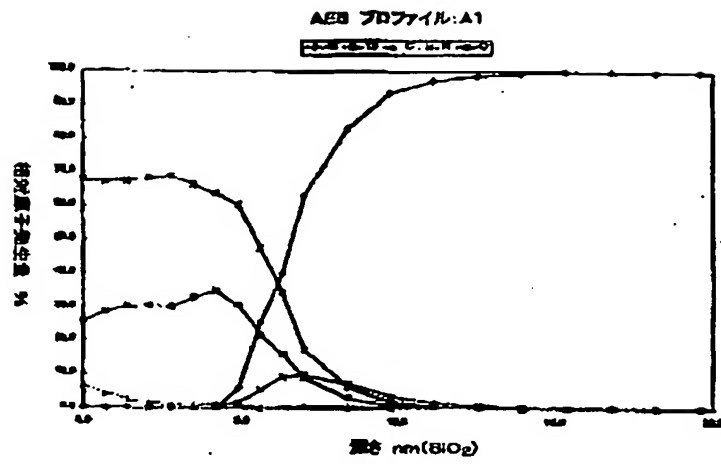
【図3】図3は、本発明に従い、反応物として $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ および $\text{O}_2$ ラジカルを使用する $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 膜に対するALD温度窓を描いたグラフである。

【図4】図4は、本発明に従うALDと、CVDとを使用して作成された $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 膜に対する均一性マップを示す。

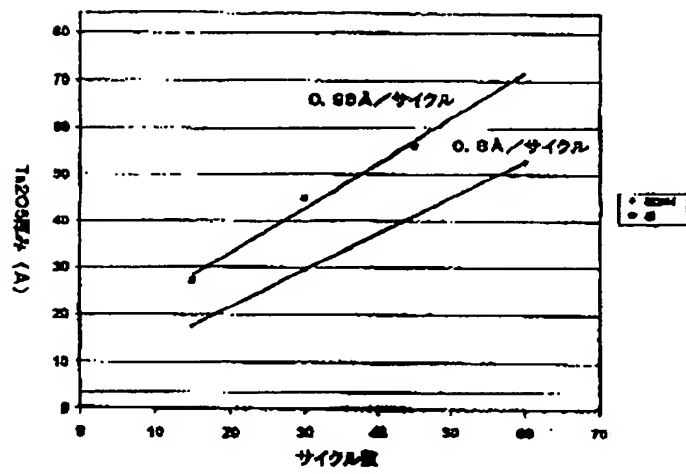
#### 【符号の説明】

添付図面に符号はなし。

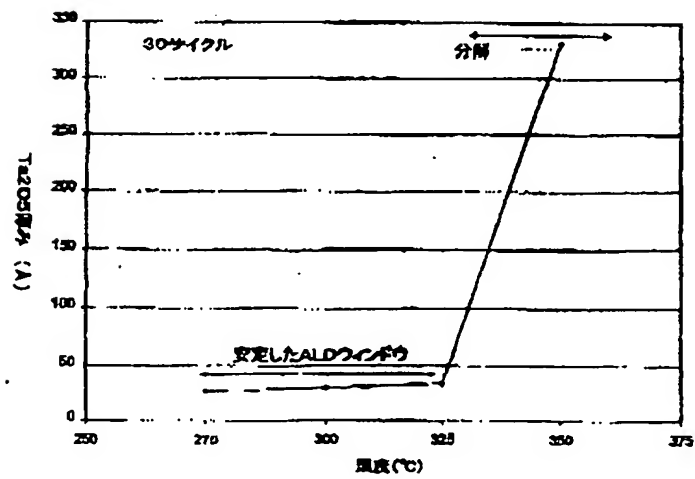
【図1】



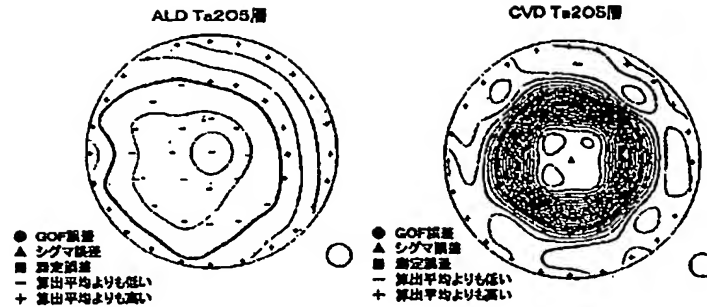
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

- (72)発明者 ジェルバリー ラヴィ  
アメリカ合衆国、カリフォルニア州、  
サンタクララ、ポインシアナドライ  
ヴ 3707 アパートメント ナンバー50
- (72)発明者 アレイン ダバウスト  
アメリカ合衆国、カリフォルニア州、  
サニーヴェール、ブリアン アヴェニュー  
668
- (72)発明者 シーハン リ  
アメリカ合衆国、カリフォルニア州、  
サニーヴェール、アラメサテラス  
ナンバー998
- (72)発明者 ケヴィン ソング  
アメリカ合衆国、カリフォルニア州、  
サンノゼ、ニーマンブルヴァード  
2981 ナンバー326

- (72)発明者 ロバート ビー マジュースキ  
アメリカ合衆国、カリフォルニア州、  
ワットソンヴィル クリフォードアヴェニ  
ュー 375 ナンバー120
- (72)発明者 ライアンユー チェン  
アメリカ合衆国、カリフォルニア州、  
フォスターシティ、メルボールン  
ストリート 1400
- (72)発明者 ダニエル エー カール  
アメリカ合衆国、カリフォルニア州、  
ブレザントン、ボメジアコート 2161
- Fターム(参考) 4K030 AA11 AA14 BA42 CA04 EA01  
FA10 HA01 JA09 LA15  
5F058 BA09 BA20 BB02 BB05 BB07  
BC03 BF01 BF24 BF27 BF29  
BF37

## 【外国語明細書】

## 1. Title of the Invention

**ATOMIC LAYER DEPOSITION OF  $Ta_2O_5$  AND HIGH-K DIELECTRICS**

## 2. Claims

1. A method of forming and growing a stoichiometric, high-k dielectric thin

film on a surface of a substrate, comprising:

placing the substrate in a reaction chamber;

forming a single atomic layer of a first reactant on the substrate surface by subjecting the substrate surface to the first reactant, wherein the first reactant comprises tantalum and wherein the first reactant is in a vapor phase;

purging the chamber of unreacted first reactant;

forming a single atomic layer of a second reactant on the substrate surface by subjecting the substrate surface to the second reactant, wherein the second reactant is in a vapor phase;

purging the chamber of unreacted second reactant;

alternately subjecting the substrate surface to the reactants in the vapor phase until the formed thin film reaches a desired thickness.

2. The method of Claim 1, wherein the first reactant is selected from the group consisting of  $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ,  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}]_3\text{Ta}$ ,  $\text{TaCl}_5$  and  $\text{TaF}_5$ .

3. The method of Claim 1, wherein the second reactant is a member selected from the group consisting of oxygen radicals, ozone and water vapor.

4. The method of Claim 1, wherein the purge gas is selected from the group consisting of argon, nitrogen and helium.

5. The method of Claim 1, wherein the chamber has a pressure of from about 0.1 Torr to about 500 Torr.

6. The method of Claim 1, wherein the thin film is selected from the group consisting of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and  $\text{Ta}_x\text{O}_y\text{N}_z$ .

7. The method of Claim 6, wherein the thin film is  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , the first reactant is  $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$  and the second reactant is oxygen radicals.

8. The method of Claim 6, wherein the thin film is  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , the first reactant is  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}]_3\text{Ta}$  and the second reactant is oxygen radicals.

9. The method of Claim 6, wherein the thin film is  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , the first reactant is  $\text{TaCl}_5$  and the second reactant is oxygen radicals.

10. The method of Claim 6, wherein the thin film is  $Ta_2O_5$ , the first reactant is  $TaF_5$  and the second reactant is oxygen radicals.

11. The method of Claim 6, wherein the thin film is  $Ta_xO_yN_z$ , the first reactant is  $[(CH_3CH_2)_2N]_3Ta$  and the second reactant is oxygen radicals.

12. The method of Claim 1, further comprising, after the step of purging the chamber of unreacted second reactant:

forming a single atomic layer of a third reactant on the substrate surface by subjecting the substrate surface to the third reactant, wherein the third reactant is in a vapor phase;

purging the chamber of unreacted third reactant;

forming a single atomic layer of a fourth reactant on the substrate surface by subjecting the substrate surface to the fourth reactant, wherein the fourth reactant is in a vapor phase; and

purging the chamber of unreacted fourth reactant.

13. The method of Claim 12, wherein the thin film is  $TaAlO_4$ .

14. The method of Claim 13, wherein the first reactant is  $Ta(OC_2H_5)_5$ , the second and fourth reactants are oxygen radicals and the third reactant is selected from the group consisting of trimethyl aluminum, dimethyl aluminum and isopropoxy aluminum.

15. The method of Claim 13, wherein the first reactant is  $[(CH_3CH_2)_2N]_3Ta$ , the second and fourth reactants are oxygen radicals and the third reactant is selected from the group consisting of trimethyl aluminum, dimethyl aluminum and isopropoxy aluminum.

16. The method of Claim 13, wherein the first reactant is  $TaCl_5$ , the second and fourth reactants are oxygen radicals and the third reactant is selected from the group consisting of trimethyl aluminum, dimethyl aluminum and isopropoxy aluminum.

17. The method of Claim 13, wherein the first reactant is  $TaF_5$ , the second and fourth reactants are oxygen radicals and the third reactant is selected from the group consisting of trimethyl aluminum, dimethyl aluminum and isopropoxy aluminum.

18. The method of Claim 6, wherein the thin film is  $Ta_2O_5$ , the first reactant is  $Ta(OC_2H_5)_5$  and the second reactant is ozone.

19. The method of Claim 6, wherein the thin film is  $Ta_2O_5$ , the first reactant is  $[(CH_3CH_2)_2N]_3Ta$  and the second reactant is ozone.

20. The method of Claim 6, wherein the thin film is  $Ta_2O_5$ , the first reactant is  $TaCl_5$  and the second reactant is ozone.

21. The method of Claim 6, wherein the thin film is  $Ta_2O_5$ , the first reactant is  $TaF_5$  and the second reactant is ozone.

22. The method of Claim 6, wherein the thin film is  $Ta_xO_yN_z$ , the first reactant is  $[(CH_3CH_2)_2N]_3Ta$  and the second reactant is ozone.

23. The method of Claim 13, wherein the first reactant is  $Ta(OC_2H_5)_5$ , the second and fourth reactants are ozone and the third reactant is selected from the group consisting of trimethyl aluminum, dimethyl aluminum and isopropoxy aluminum.

24. The method of Claim 13, wherein the first reactant is  $[(CH_3CH_2)_2N]_3Ta$ , the second and fourth reactants are ozone and the third reactant is selected from the group consisting of trimethyl aluminum, dimethyl aluminum and isopropoxy aluminum.

25. The method of Claim 13, wherein the first reactant is  $TaCl_5$ , the second and fourth reactants are ozone and the third reactant is selected from the group consisting of trimethyl aluminum, dimethyl aluminum and isopropoxy aluminum.



26. The method of Claim 13, wherein the first reactant is  $\text{TaF}_5$ , the second and fourth reactants are ozone and the third reactant is selected from the group consisting of trimethyl aluminum, dimethyl aluminum and isopropoxy aluminum.

27. The method of Claim 6, wherein the thin film is  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , the first reactant is  $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$  and the second reactant is water vapor.

28. The method of Claim 6, wherein the thin film is  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , the first reactant is  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}]_5\text{Ta}$  and the second reactant is water vapor.

29. The method of Claim 6, wherein the thin film is  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , the first reactant is  $\text{TaCl}_5$  and the second reactant is water vapor.

30. The method of Claim 6, wherein the thin film is  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , the first reactant is  $\text{TaF}_5$  and the second reactant is water vapor.

31. The method of Claim 6, wherein the thin film is  $\text{Ta}_x\text{O}_y\text{N}_z$ , the first reactant is  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}]_5\text{Ta}$  and the second reactant is water vapor.

32. The method of Claim 13, wherein the first reactant is  $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ , the second and fourth reactants are water vapor and the third reactant is

selected from the group consisting of trimethyl aluminum, dimethyl aluminum and isopropoxy aluminum.

33. The method of Claim 13 wherein the first reactant is  $[(CH_3CH_2)_3N]_3Ta$ , the second and fourth reactants are water vapor and the third reactant is selected from the group consisting of trimethyl aluminum, dimethyl aluminum and isopropoxy aluminum.

34. The method of Claim 13, wherein the first reactant is  $TaCl_5$ , the second and fourth reactants are water vapor and the third reactant is selected from the group consisting of trimethyl aluminum, dimethyl aluminum and isopropoxy aluminum.

35. The method of Claim 13, wherein the first reactant is  $TaF_5$ , the second and fourth reactants are water vapor and the third reactant is selected from the group consisting of trimethyl aluminum, dimethyl aluminum and isopropoxy aluminum.

### 3. Detailed Description of Invention

#### BACKGROUND OF THE INVENTION

##### Field of the Invention

The present invention concerns the field of thin film technology for coating substrates in the manufacture of semiconductor devices and has particular application to atomic layer deposition.

#### DISCUSSION OF THE BACKGROUND

In the field of thin film technology, requirements for thinner deposition layers, better uniformity over increasingly larger area substrates, larger production yields and higher productivity have been, and still are, the driving forces behind emerging technologies developed for coating substrates in the manufacture of various semiconductor devices. Various technologies known in the art exist for applying thin films to substrates, including sputtering, chemical vapor deposition (CVD) and atomic layer deposition (ALD) methods.

According to the sputtering method, argon (Ar) as an inert gas, is injected into a vacuum chamber in which high voltage is applied to a target to generate Ar ions in a plasma state. Then, Ar ions are attracted onto the surface of the target such that atoms of the target become dislodged and are deposited onto the surface of the substrate. Although high purity thin films

with good adhesion to the substrates can be formed by the sputtering method, it is difficult to ensure uniformity over the entire thin film.

In the CVD method, a desired layer is deposited on a substrate to a desired thickness using decomposition and reaction of gases. First, various gases are injected into a reaction chamber, and chemical reactions between the gases are induced with high energy such as heat, light or plasma to deposit a thin film having a predetermined thickness on the substrate. The deposition rate of CVD can be increased by controlling either the amount and ratio of the gases or the reaction condition of heat, light or plasma supplied as the reaction energy. The reactions are so rapid, however, that it is difficult to control the thermodynamic stability of atoms. Another problem is that the CVD method tends to deteriorate the physical, chemical and electrical properties of the thin films. Furthermore, the close proximity of the reactants and the products of reaction to the deposition surface creates a high probability of the inclusion of reaction products and other contaminants in each deposited layer.

Forming and growing thin films by ALD is based on the principle of the formation of a saturated monolayer of reactive precursor molecules by chemisorption at the deposition surface of the substrate. In ALD, appropriate reactive gaseous precursors are alternately pulsed or injected into a reaction chamber. Each pulse or injection of a reactive precursor is separated by an inert gas purge. Each precursor pulse or injection provides

a new atomic layer additive to previously deposited layers to form a uniform solid layer of film. The cycle is repeated to form the desired film thickness.

Specifically, the basic deposition sequence of ALD includes the following four steps: (1) a first reaction step wherein a first reactant in the vapor phase is saturatively chemisorbed at the surface of the substrate; (2) a second step of purging the excess, or unreacted, first reactant; (3) a third step of introducing a second reactant in the vapor phase on the substrate such that the desired reaction takes place; and (4) a fourth step of purging the reaction by-products and the excess, or unreacted, second reactant. Assuming two reaction gases A and B are used, for example, when only reaction gas A is injected into the reaction chamber, atoms of reaction gas A are chemisorbed on the substrate. Any reaction gas A that is not chemisorbed is then purged and replaced with an inert gas such as Ar or nitrogen ( $N_2$ ). Next, reaction gas B is injected into the reaction chamber, and a chemical reaction between reaction gases A and B occurs only on the surface of the substrate on which reaction gas A has been chemisorbed, resulting in an atomic layer B on the substrate. Any unreacted reaction gas B, along with the by-products of the reaction between gases A and B, is then purged and replaced with the inert gas. These steps are repeated until the desired thickness of the thin film is obtained. In other words, the thickness of the thin film can be adjusted in atomic layer units according to the number of repetitions of steps (1)-(4).

One critical area of thin film technology is the ability of a system to provide a high degree of uniformity and thickness control over the complex

topology inherent in many devices. This phenomena is typically referred to as "step coverage." As used herein, the term "step coverage" refers to the ability of the coating technique (i.e., CVD or ALD) to produce a film that covers all portions of a given topological feature and to replicate the shape of the surface on which it is being deposited. In the case of CVD, step coverage is better than other deposition processes such as, for example, plasma vapor deposition. CVD, however, includes the unavoidable feature of formation of nuclei at the beginning of the film growth. As a result, the film does not achieve a continuous structure until the single microcrystals (growing nuclei) touch each other, which generally does not occur until the mean thickness of the film is of the order of about 100 Angstroms. The resulting films have a polycrystalline structure, which adversely affects the electrical characteristics and the chemical stability of the films. In addition, other factors such as mean free path of molecules, critical topological dimensions and precursor reactivity further complicate processing, making it inherently difficult to obtain a high degree of uniformity with adequate step coverage over complex topology for ultra-thin films deposited via CVD.

An essential difference between ALD and other deposition methods resides in the fact that film growth proceeds stepwise, atomic plane by atomic plane, resulting from a surface reaction between one component element in the gas phase with the other as surface atoms in the growing compound film. As a result, the ALD method achieves near-perfect step coverage and allows for precise control over the thickness and composition of the grown thin film.

ALD, although a slower process than CVD, demonstrates a remarkable ability to maintain ultra-uniform thin deposition layers over complex topology.

The unique mechanism of film formation provided by ALD offers several advantages over CVD and other thin film technologies. One advantage is the transparency of ALD to substrate size. For example, a 200 mm substrate will receive a uniform layer equal in thickness to one deposited on a 100 mm substrate processed in the same reactor chamber because of the self-limiting chemisorption phenomena described above. Another distinct advantage of the ALD process is the avoidance of high reactivity of precursors toward one another because chemical species are injected independently into an ALD reactor, rather than together. High reactivity, while troublesome in CVD, is exploited to an advantage in ALD because the reaction occurs directly on the wafer surface. This high reactivity enables lower reaction temperatures and simplifies process chemistry development. Yet another distinct advantage of ALD is that surface reaction by chemisorption contributes to near-perfect step coverage over complex topology.

A thin film having a high aspect ratio, good uniformity and good electrical and physical properties can be formed by ALD. Moreover, the films deposited by ALD have a lower impurity density than those formed by other deposition methods, and a film thickness of less than about 200 Angstroms with sufficient thickness uniformity can be obtained with reproducibility. ALD, therefore, is a superior method for achieving uniformity, excellent step coverage and transparency to substrate size.

While the ALD method can provide a thin film with a high aspect ratio, good uniformity and good electrical and physical properties, it is problematic in that it has been difficult to create an acceptable commercial process (i.e., one with adequate system throughput) because of the separate deposition of each film layer and the low deposition rate of the process (e.g., typically about 100 Angstroms per minute as compared to about 1,000 Angstroms per minute for CVD). The deposition rate may be increased by increasing the activation energy of the gases; however, increasing the activation energy of the gases results in CVD on the substrate instead of forming an atomic layer, thereby negating the advantages of the ALD method.

Dielectric materials, which may be deposited by ALD in the manufacture of semiconductor devices, are a key aspect to the performance of such devices. As semiconductor devices become smaller and the density of the circuitry thereon increases, the width, i.e., the spacing between, of the dielectric layers in the semiconductor devices decreases. Likewise, the need for thinner layers for the creation of very thin features such as capacitor electrodes increases. At the same time, the need for dielectric materials with a dielectric constant greater than that of the most common dielectric material, silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ), increases. These types of dielectric materials are sometimes referred to as "high-k dielectrics." As used herein, the terms "high-k dielectrics" and "high-k dielectric materials" refer to dielectric materials having a high dielectric constant relative to silicon dioxide. Typically, silicon dioxide has a dielectric constant of about 4, while high-k



dielectric materials have a dielectric constant of greater than about 10. Not all dielectric materials, however, form acceptable thin dielectric layers for use in semiconductors.

In spite of the popularity of  $\text{SiO}_2$  as a dielectric material, efforts continue in a search for new and highly-effective dielectric materials. While a variety of high-k dielectrics are known, tantalum oxide presents a particularly preferred dielectric. Tantalum oxide, as a class, however, presents special problems. The formula  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  represents the most common stoichiometric oxide of tantalum, but this material, when deposited by most thin film deposition techniques, is often not stoichiometric (i.e., the ratio of oxygen to tantalum is other than 2.5:1).

Another common problem associated with tantalum oxide is that it develops a crystalline structure under normal semiconductor processing conditions instead of forming a preferred amorphous structure. While  $\text{SiO}_2$  easily withstands the high temperature processing conditions and remains amorphous at temperatures as high as  $1100^\circ\text{C}$ , high-k dielectrics like tantalum oxide crystallize at much lower temperatures. As a result, the surface of the film is very rough. Consequently, in the crystalline form, most high-k dielectrics and, particularly, tantalum oxide, are not suitable for fabrication of high performance semiconductor devices; therefore, it would be advantageous if high-k dielectric films could be formed with reduced surface roughness and crystallinity.

### **SUMMARY OF THE INVENTION**

One object of the present invention is to provide a method of producing compound thin films.

Another object of the invention is to provide for the production of compound thin films by forming sequential, single atomic layers of the elements of which the compound thin films are formed.

Yet another object of the present invention is to deposit high-k dielectric materials on a substrate by atomic layer deposition while avoiding the problems associated with prior art methods.

The above and other objects, features and advantages of the present invention will become more apparent from the following detailed description of the presently preferred embodiments of the invention and to the appended claims.

### **DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS**

To promote an understanding of the principles of the present invention, descriptions of specific embodiments of the invention follow, and specific language is used to describe the same. It will nevertheless be understood that no limitation of the scope of the invention is intended by the use of this specific language and that alterations, modifications, equivalents and further applications of the principles of the present invention are contemplated as

would normally occur to one of ordinary skill in the art to which the invention pertains.

As used herein, the term "substrate surface" refers to the surface of the substrate that is exposed to the vapor-phase reactant flowing into the reaction chamber. In practice, the substrate surface during the first cycle of the thin-film growing process (i.e., when the first reactant is chemisorbed) is the initial surface of the substrate as placed in the process chamber, which may include one or more film layers previously deposited thereon. In subsequent cycles, the substrate surface is the layer comprising the solid-state reaction product chemisorbed to the substrate.

To achieve the foregoing and other objects, and in accordance with the purpose of the present invention as embodied and broadly described herein, the present invention relates to methods of forming and growing tantalum oxide thin films by atomic layer deposition wherein a substrate surface is subjected to alternately repeated surface reactions of at least two different reactants. The reactants are admitted repetitively and alternately into the reaction chamber, each reactant from its own source, in the form of vapor-phase injections or pulses. The vapor-phase reactants are allowed to react with the substrate surface to form a compound, solid-state thin film on the substrate. A purge gas is used to sweep away the excess, or unreacted, starting material (i.e., the vapor-phase reactants) and the gaseous reaction products from above the substrate.

A conventional ALD apparatus typically includes a vacuum, or reaction, chamber, a reactor installed in the vacuum chamber for receiving a substrate, such as a semiconductor substrate, and a gas supply portion for supplying the gases to the chamber. The gas supply portion is attached to the reactor and supplies reaction gases and at least one purging gas using a pumping means. A pump for discharging any remaining gas from the reaction chamber is typically connected to the reaction chamber.

In one embodiment of the present invention, the gas supply portion supplies a first reaction gas such as, for example, the vapor of an element from Group VB of the periodic table, to the substrate in the reaction chamber for a predetermined duration. The first reaction gas is chemisorbed as an atomic layer on the substrate. After the single atomic layer of the first reaction gas is chemisorbed, the gas supply portion supplies a predetermined amount of purging gas such as, for example, Ar, N<sub>2</sub> or helium (He), to the reaction chamber to purge from the reaction chamber any unreacted first reaction gas that remains after the formation of the single atomic layer. The gas supply portion then supplies a second reaction gas such as, for example, oxygen ions or radicals, to the reaction chamber. The second reaction gas flows over the atomic layer of the first reaction gas that has chemisorbed to the substrate surface. The second reaction gas reacts with the first reaction gas chemisorbed to the substrate surface, thereby resulting in a single atomic layer of the reaction of the first and second reaction gases. A purging gas is then supplied to the reaction chamber to purge any unreacted second reaction

gas and the by-products of the first and second reaction gases from the reaction chamber. Additional reaction gases (i.e., third and fourth reaction gases) may be supplied to the substrate according to the composition of the desired compound thin film.

Applicants' invention resides in part on the discovery that stoichiometric thin films of reduced surface roughness can be prepared using the ALD process by careful selection of the at least first and second reaction gases.

The ALD process is typically carried out in a reaction chamber at a pressure of about 0.1 Torr to about 500 Torr and at a temperature in the range of about 100°C to about 500°C. One primary feature of the process of the present invention is the formation of the compound thin film by a multiplicity of process cycles in which each cycle produces essentially an equivalent atomic layer of the film. A cycle is considered to be all the steps required to produce an equivalent atomic layer.

Any known substrate typically used in the production of semiconductors can be used in the method of the present invention. Suitable examples include glass, silicon, TiN, tungsten and gallium arsenide. The most common substrate is a silicon substrate. The substrate may be a bare wafer or may have an arbitrary film thereon, for example, an oxide film. Also, the substrate may have devices such as transistors thereon.

Tantalum is the preferred Group VB metal. Tantalum forms a variety of oxides and compounds such as, for example,  $Ta_2O_5$ ,  $Ta_xO_yN_z$  and  $TaAlO_4$ .

Compound thin films formed by the ALD method of the present invention are only limited by the number and kinds of reaction gases introduced to the substrate. In order for a reaction to occur, the reaction gases must be highly reactive with each other. The use of oxygen ions or radicals, which are a highly reactive species, as one of the reaction gases improves the likelihood of a reaction occurring between the reaction gases. As a result, numerous compound thin films can be formed by the method of the present invention. Most preferably, the compound thin films formed by the method of the present invention are Group VB metal oxides.

For example, a  $Ta_2O_5$  compound thin film can be made according to the ALD method of the present invention using  $Ta(OC_2H_5)_5$  as the first reactant gas and oxygen ions or radicals as the second reaction gas.

The oxygen ions or radicals used in the present invention are generated using plasma as described in commonly owned U.S. Patent Application Serial No. 09/439,476, the relevant portions of which are incorporated herein by reference. In a preferred embodiment of plasma generation, there is a first reaction chamber with a gas source coupled to the first reaction chamber to supply a gas to the first reaction chamber, including constituents adapted to react with a substrate. An excitation energy source is coupled to the first reaction chamber to generate a plasma that includes ions and radicals from

the gas such as, for example, oxygen ions and radicals. The excitation energy source may be a radio frequency ("RF") field. In the alternative, the excitation energy source may be a microwave cavity and a microwave generator that provides a microwave field to the microwave cavity. A second reaction chamber (i.e., vacuum chamber) is provided to house the substrate therein. The first reaction chamber is coupled to the second reaction chamber by an inlet member, and radicals of the plasma (i.e., oxygen radicals) flow through the inlet member into the second reaction chamber. The inlet member preferably includes a passageway having a cross-sectional dimension selected such that during processing, the pressure in the second reaction chamber is less than the pressure in the first reaction chamber.

Other suitable gases useful as the first reactant gas in the formation of a  $Ta_2O_5$  compound thin film include, for example,  $[(CH_3CH_2)_2N]_3Ta$ ,  $TaCl_5$  and  $TaF_5$ . In addition to oxygen ions or radicals, other suitable second reactant gases include, but are not limited to, ozone ( $O_3$ ) and water vapor.

A wide variety of compound thin films can be produced according to the teachings of the present invention. For example, in another embodiment of the present invention, a  $Ta_xO_yN_z$  compound thin film can be made using the ALD procedure described above but with  $[(CH_3CH_2)_2N]_3Ta$  as the first reactant and oxygen ions or radicals as the second reactant. In addition to oxygen ions or radicals, other suitable gases for use as the second reactant gas include, but are not limited to, ozone ( $O_3$ ) and water vapor. Nitrogen is also supplied by  $[(CH_3CH_2)_2N]_3Ta$ .

In yet another embodiment, a  $\text{TaAlO}_4$  compound thin film can be made using the ALD process described above using  $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$  as the first reactant gas, oxygen ions or radicals as the second and fourth reactant gases and trimethyl aluminum, dimethyl aluminum, isopropoxy aluminum or other aluminum alkoxides as the third reactant gas. Other suitable gases useful as the first reactant gas in the formation of a  $\text{TaAlO}_4$  thin film include, for example,  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}]_3\text{Ta}$ ,  $\text{TaCl}_5$  and  $\text{TaF}_5$ . In addition to oxygen ions or radicals, other suitable gases for use as the second and fourth reactants include, but are not limited to,  $\text{O}_2$  and water vapor.

In another embodiment, a mixture of Ta and Al is used as the first reactant, with the second reactant being oxygen ions or radicals,  $\text{O}_2$  or water vapor.

A process of forming a film according to the present invention will now be described by reference to the following detailed example. The example is set forth by way of illustration and is not intended to be limiting in scope.

## EXAMPLE

### General Process

A silicon substrate is loaded into the reaction chamber, and the first reactant gas is introduced. In the specific example described here, the process is employed to form a thin  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  film. The reactant gases are, respectively,  $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$  and plasma generated (generated using an RF generator) oxygen radicals. The reactant gases are introduced alternately so



that in each process cycle equivalent atomic layers of the reactant gases are deposited one atomic layer at a time on the substrate surface. The tantalum source,  $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ , is introduced first, and an atomic layer of tantalum is deposited on the substrate surface. The tantalum source is then turned off, and the system is purged using  $\text{N}_2$  as the purge gas to flush all unreacted  $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$  from the reaction chamber. Thereafter, the second reactant gas, in this case oxygen radicals, is introduced and an atomic layer of oxide is deposited on the atomic layer of tantalum to form a thin  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  film. The oxygen source is then turned off, and the system is again purged with  $\text{N}_2$  to flush unreacted oxygen radicals and the by-products of  $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$  and oxygen radicals. The  $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$  and the oxygen radicals are alternately introduced, with purging occurring between each introduction, until the desired thickness of the  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  film is reached.

#### Actual Process Conditions

For this example, the tantalum is introduced at a flow rate of about 35 mg/minute for about 30 seconds, followed by a nitrogen purge at about 650 sccm for about 5 seconds. Subsequently, oxygen radicals are introduced at a flow rate of about 800 sccm for about 5 seconds. A nitrogen purge at about 650 sccm for about 5 seconds is then used again. The pressure used is about 4 Torr, while the temperature is selected to be constant within a range of about 250°C to about 350°C. This procedure is repeated until the desired film thickness (about 50-80 Angstroms) is reached. The reaction is complete and precisely stoichiometric, as seen in FIG. 1, which is an auger electron

spectroscopy ("AES") depth profile for the  $Ta_2O_5$  film. The AES data indicates an oxygen to tantalum ratio of 2.5:1, which is the desired stoichiometry.

The process of the present invention has a film growth rate (or "deposition rate") of about 0.96 Angstroms per cycle. FIG. 2, which is a graph depicting the thickness of the film versus the number of cycles, shows that the chemistry of  $Ta(OC_2H_5)_5$  and  $O_3$  radicals as reactants in forming a  $Ta_2O_5$  film exhibits a deposition rate of about 0.8 Angstroms per cycle to about 1.0 Angstroms per cycle depending on the substrate used. This deposition rate according to the present invention is faster than that of currently used chemistries.

FIG. 3 is a graph depicting the ALD temperature window for  $Ta_2O_5$  film using  $Ta(OC_2H_5)_5$  and  $O_3$  radicals as reactants. As seen therein, the ALD process of the present invention is stable within the desired temperature range as is consistent with ALD processes.

FIG. 4 illustrates uniformity maps for  $Ta_2O_5$  films made using ALD according to the present invention and CVD. In FIG. 4, it is evident that the ALD process of the present invention exhibits better uniformity than CVD.

Having now fully described the invention, it will be apparent to one of ordinary skill in the art that changes and modifications can be made thereto without departing from the spirit or scope of the invention as set forth herein.

#### 4. Brief Description of Drawings

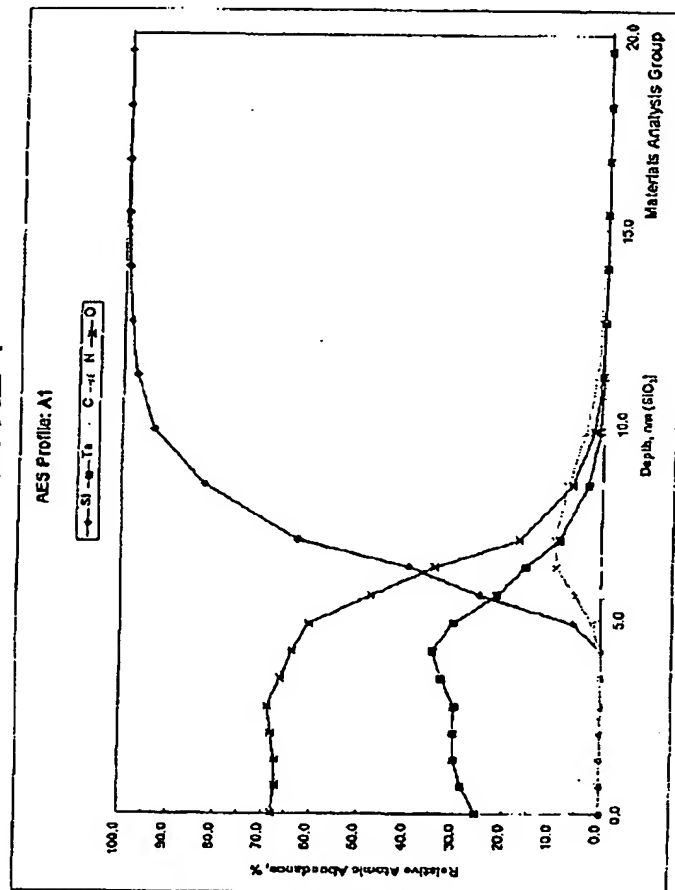
FIG. 1 is an auger electron spectroscopy ("AES") depth profile for a  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  film made according to the present invention.

FIG. 2 is a graph depicting the deposition rate of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  according to the present invention.

FIG. 3 is a graph depicting the ALD temperature window for  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  film using  $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$  and  $\text{O}_2$  radicals as reactants according to the present invention.

FIG. 4 illustrates uniformity maps for  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  films made using ALD according to the present invention and CVD.

FIGURE 1



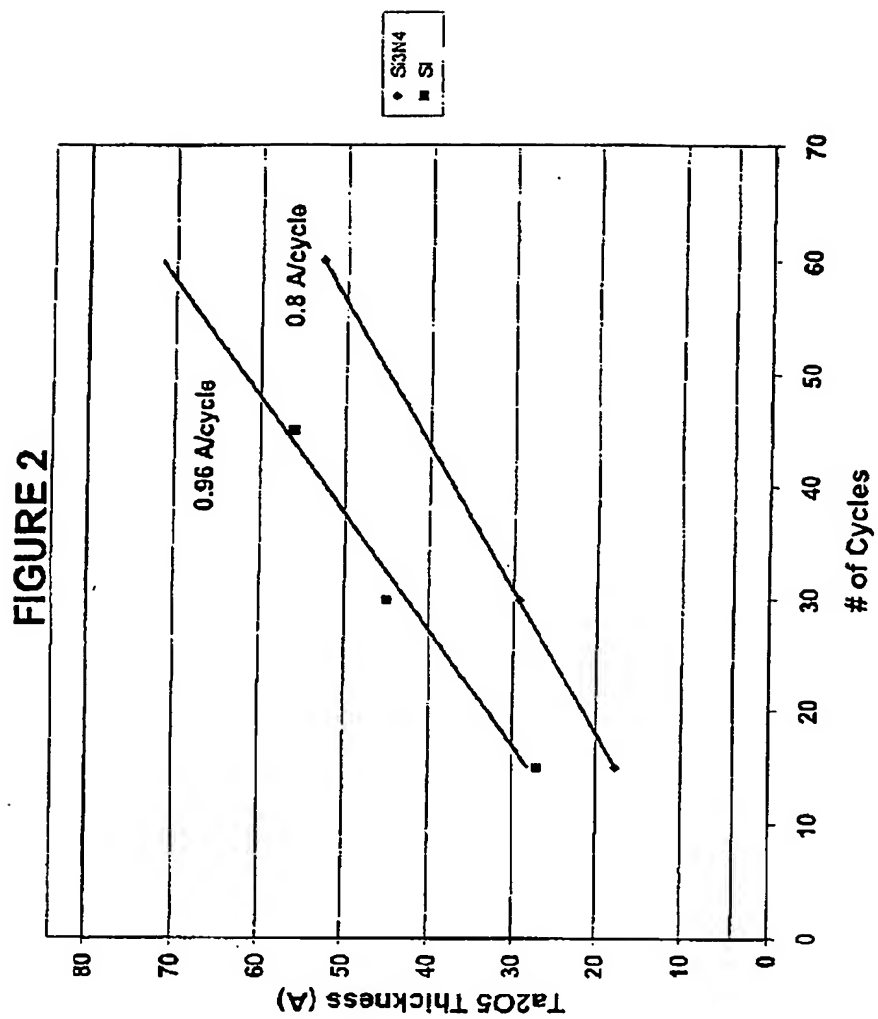


FIGURE 3

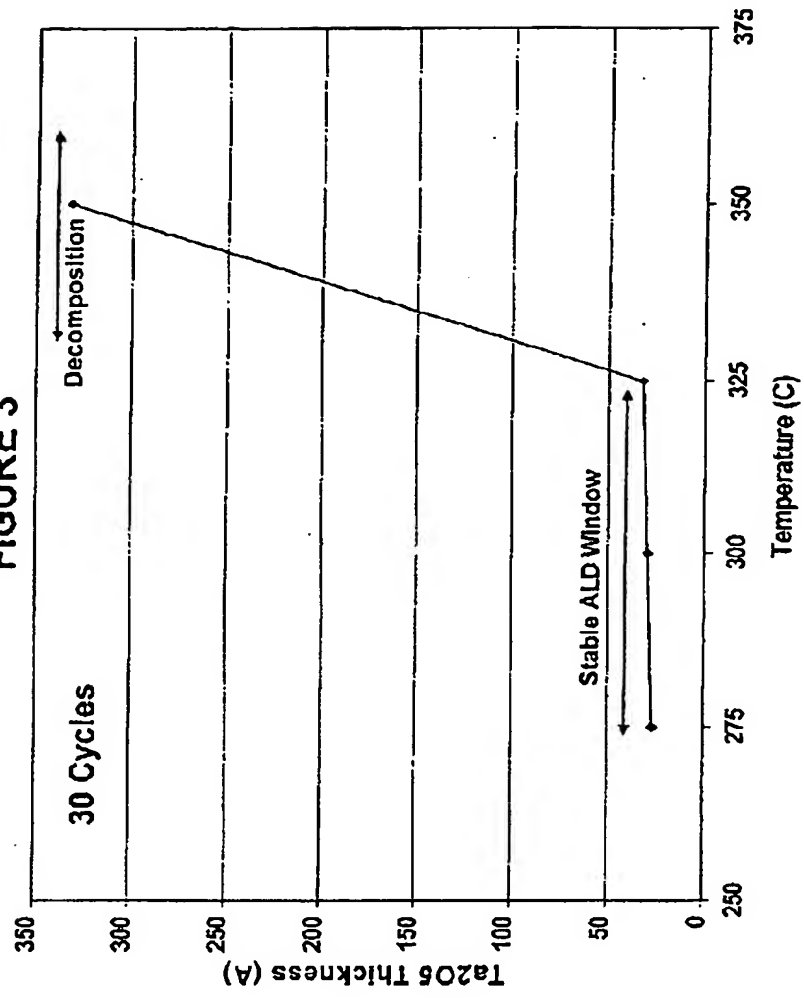
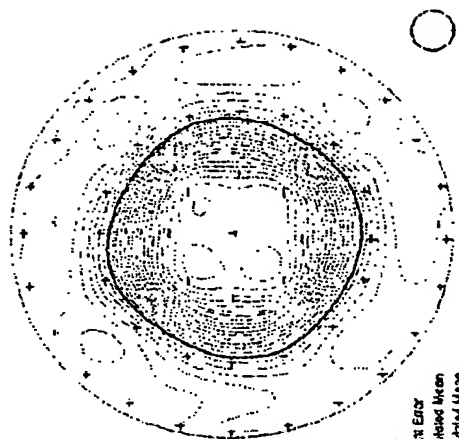


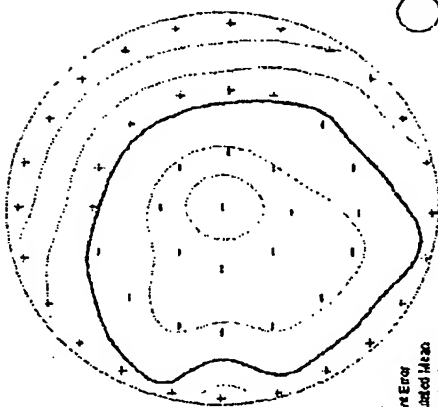
FIGURE 4

CVD Ta2O5 Layer



● GOF Error  
▲ Sigma Error  
■ Measurement Error  
- Below Calculated Mean  
+ Above Calculated Mean

ALD Ta2O5 Layer



● GOF Error  
▲ Sigma Error  
■ Measurement Error  
- Below Calculated Mean  
+ Above Calculated Mean

## 1. Abstract

The present invention relates to methods of forming compound thin films through atomic layer deposition using high-k dielectric Group VB species. A substrate is placed in a reaction chamber. A first reactant gas of a Group VB element is injected into the reaction chamber where it is chemisorbed as an atomic layer on the substrate surface. A second reactant gas, when injected into the reaction chamber, flows over the atomic layer of the first reactant gas and forms an atomic layer on the atomic layer of the first reactant gas. This process can be repeated, alternately subjecting the surface to the first reactant gas and the second reactant gas, until the compound thin film reaches the desired thickness. A purge gas is injected into the reaction chamber between two successive reactant gas injections to purge the chamber of any excess, or unreacted, reactant gas.

## 2. Representative Drawing

Fig. 4